

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/028126 A1

(51) 国際特許分類: H01M 2/16, 10/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09428

(22) 国際出願日: 2002 年 9 月 13 日 (13.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-289325 2001 年 9 月 21 日 (21.09.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO.,LTD.)
[JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目
7 番 2 8 号 Osaka (JP).

社内 Osaka (JP). 麻田 篤志 (ASADA,Atsushi) [JP/JP];
〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜 四丁目 7 番
2 8 号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 長久保 周
平 (NAGAKUBO,Shuhei) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府
大阪市 中央区北浜 四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株
式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 重野 剛 (SHIGENO,Tsuyoshi); 〒160-0022 東京
都 新宿区新宿 二丁目 5 番 1 0 号 日伸ビル 9 階
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

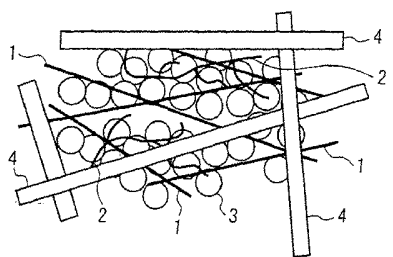
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉山 昌司
(SUGIYAMA,Shoji) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪
市 中央区北浜 四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ENCLOSED LEAD BATTERY-USE SEPARATOR AND ECLOSED LEAD BATTERY

(54) 発明の名称: 密閉型鉛蓄電池用セパレータ及び密閉型鉛蓄電池



enclosed lead battery.

(57) Abstract: An enclosed lead battery-use separator comprising fine glass fibers (1) as a main component, inorganic powder (3), beaten natural pulp (2) and heat fusing organic fibers (4). The heat fusing organic fibers (4) each have a size of up to 1.5 d (denier) and a fiber length of at least 1 mm, and is contained in an amount of 3-15 wt.%. The separator is excellent in short-circuiting resistance between the anode plate and the cathode plate of a battery including electrochemical and mechanical short-circuitings such as lead infiltration short-circuiting, excellent in bending strength, resistance against repeated bending and tear strength, easily formed into a bag-like separator, and free from a problem of an active matter coming off from a side portion. This separator improves the output, capacity, stability and life of an

[続葉有]



(57) 要約:

密閉型鉛蓄電池用セパレータは、微細ガラス繊維 1 を主体として構成され、無機粉体 3 と、叩解した天然パルプ 2 と熱融着性有機繊維 4 とを含む。熱融着性有機繊維 4 の繊度は 1.5 d (デニール) 以下で繊維長は 1 mm 以上であり、その含有量は 3 ~ 15 重量%である。このセパレータは、鉛の浸透短絡等の電気化学的短絡及び機械的短絡といった電池の正極板と負極板との間の耐短絡性に優れ、しかも折曲強度、繰り返しの折り曲げに対する耐久性、引裂強度にも優れ、かつ、袋状セパレータへの加工も容易で側部からの活物質の脱落の問題がない。このセパレータは、密閉型鉛蓄電池の出力、容量、安定性、寿命を改善する。

明細書

密閉型鉛蓄電池用セパレータ及び密閉型鉛蓄電池

発明の背景

本発明は密閉型鉛蓄電池用セパレータ及びそれを有する密閉型鉛蓄電池に関する。

従来の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、微細ガラス繊維を主体として構成されている。微細ガラス繊維を主体とするセパレータにおいて、次のⅠ 機械的原因及びⅡ 電気化学的原因に起因して、電池の正極板と負極板とが電氣的に短絡する可能性がある。

Ⅰ 機械的原因：極板に突起物（格子の凹凸、活物質の粒状塊等）があった場合、局所的な圧迫力や剪断力が生じる。この力に比してセパレータの強度が弱ければ、貫通又は断裂が起き、突起が他方の極板と接触して短絡に至る。

Ⅱ 電気化学的原因：放電末期、電解液中の硫酸イオンが消費され、電解液が純水に近くなると、鉛イオンの溶解度が大きくなり、正極と負極に生成した硫酸鉛が一部溶解する。この後に充電すると、電解液中の鉛イオンが負極で還元されて金属鉛が析出する。この結晶がセパレータ中を成長し、他方の極板に到達し、短絡に至る。

これらの原因による短絡を防止したセパレータとして、ガラス繊維を主体とし、シリカ粉末等の無機粉体と天然パルプを混抄したセパレータが提案されている（特開 2000-268796、同 2001-185115）。

特開 2000-268796 は、微細ガラス繊維（好ましくは平均繊維径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細ガラス繊維）を主体とし、無機粉体（好ましくは比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ粉末）を 5～30 重量%、叩解した天然パルプ（好ましくはカナディアン濾水度 250 L 以下の天然パルプ）を 3～20 重量% 含み、密度が 0.165 g/cm^3 以上のセパレータを開示する。

該セパレータは、シリカ等の無機粉体を含むので、セパレータの微細孔の径が小さく、高密度化を有し、それによって電気化学的原因Ⅱによる電気化学的短絡が防止される。該セパレータは、叩解した天然パルプを混合するので、高い引張強度及び耐貫通強度を有し、それによって前記機械的原因Ⅰによる機械的短絡が

防止される。

特開 2001-185115 に開示されたセパレータは、ガラス繊維を主体とし、パルプを 5～20 重量%、粒子径 50 μ m 以下の無機粉体（好ましくはシリカ粉末）を 1～15 重量%含有する。このセパレータを有し、さらに、1mm未満の間隔で配列された極板を有した密閉型鉛蓄電池もその中に記述されている。

発明の概要

本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、主として微細ガラス繊維により構成され、さらに無機粉体と、叩解した天然パルプと、熱融着性有機繊維とを含む。熱融着性有機繊維の繊維度は 1.5 d（デニール）以下で繊維長が 1mm 以上である。セパレータは、熱融着性有機繊維を 3～15 重量%含む。

本発明の密閉型鉛蓄電池は、セパレータとして本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータを採用している。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の一態様に係る密閉型鉛蓄電池用セパレータの構造を示す模式図である。

図 2 は特開 2000-268796 のセパレータの構造を示す模式図である。

図 3 a、図 3 b、図 3 c 及び図 3 d は実施例及び比較例における引裂強度の測定方法を説明する図であり、ここにおいて図 3 a、3 b 及び 3 d は平面図、図 3 c は側面図である。

図 4 は実施例及び比較例におけるシール強度の測定方法を説明する正面図である。

図 5 は実施例及び比較例における折曲強度の測定方法を説明する正面図である。

図 6 は 実施例 1～3、比較例 1～6 の折曲強度の測定結果を示すグラフである。

発明の詳細な説明

本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、主として微細ガラス繊維にて構成され、さらに、無機粉体と、叩解した天然パルプと、繊維度 1.5 d 以下で繊維長が 1mm 以上の熱融着性有機繊維を含む。

微細ガラス繊維は、耐酸性を有するガラス繊維、特に含アルカリガラス繊維が好ましい。微細ガラス繊維は、好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下特に好ましくは $1\mu\text{m}$ の平均繊維径を有する。セパレータは、好ましくは微細ガラス繊維を50～92重量%含有する。平均繊維径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の微細ガラス繊維は、セパレータの液保持力を高めると共に、セパレータを抄造され易くする。50重量%以上の含有率の微細ガラス繊維はセパレータの液保持力を高める。

無機粉体は、シリカ、二酸化チタン、ケイ藻土等であることができる。比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ粉末は、粒子内部及び粒子表面の細孔が多く、高親水性であり、セパレータの電解液の保液性を十分に高くする。セパレータに好ましくは5～30重量%含有された無機粉体は、セパレータの前記電気化学的原因Ⅱによる短絡を防止する。

天然パルプは、ビーター等により叩解された針葉樹系のパルプが好ましい。針葉樹系パルプは長い繊維長を有し、均質であるゆえに、セパレータを効果的に補強する。天然パルプは、カナディアン濾水度（カナダ標準濾水度）が、0.3重量%濃度で250mL以下、特に150mL以下となる程度に叩解されることが好ましい。叩解していない天然パルプの濾水度は600mL以上であることは注釈されるべきである。叩解された天然パルプは、通常のパルプの数倍の非常に大きな比表面積及び細孔容積を有し、反応性、親水性、保水性等に優れ、耐酸性も高く、しかもセパレータを効果的に補強する。セパレータに好ましくは2～15重量%含まれた叩解された天然パルプは、セパレータの強度及び硬度を著しく増大させ、そして、保液性、吸液性を低下させない。

叩解した天然パルプの含有量が2重量%未満では、短絡防止効果が低く、この含有量が15重量%を超えると、セパレータが硬くなり過ぎ、極板との密着性が低下する。従って、天然パルプの含有量は2～15重量%とするのが好ましい。

叩解された天然パルプの一部は、フィブリル化セルロースに代替されても良い。フィブリル化セルロースは、ミクロフィブリルにまで微細化された天然パルプであり、セパレータの機械的強度の向上に有効である。ただし、このフィブリル化セルロースの含有量が5重量%を超えるとセパレータが硬くなり過ぎ、極板との密着性が低下する。そのため、フィブリル化セルロースを配合する場合、好ましくは、その含有量は5重量%以下とし、フィブリル化セルロースと叩解した天然パルプとの合計の配合量が15重量%以下となるようにする。

熱融着性有機繊維は、耐酸性、熱融着性等に優れたポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、アクリル繊維等が好ましく、特に表面を低温溶融する様に変性した表面変性型ポリエステル繊維が融着加工性、セパレータの均質性の点で好ましい。

熱融着性有機繊維の繊維度が1.5 dを超えると、配合本数を多くすることができないため、1.5 d以下の熱融着性有機繊維が用いられる。0.5 dよりも低い繊維度を有する有機繊維は、取り扱いにくく、しかも抄造時に均一に分散されにくいので、熱融着性有機繊維の繊維度は0.5～1.5 dであることが好ましい。

熱融着性有機繊維の繊維長が1 mm未満では有機繊維同士の絡み合いによる強度及び加工性の向上効果を十分に得ることができないため、有機繊維の繊維長は1 mm以上、特に3 mm以上であることが好ましい。有機繊維の繊維長は、10 mm以下、特に5 mm以下であることが好ましい。

熱融着性有機繊維を3～15重量%好ましくは3～10重量%含むセパレータは、高強度及び優れた加工性を有する。

本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、上記の成分を常法に従って混合、抄造することにより製造することができる。

セパレータの密度は0.15～0.18 g/cm³であることが好ましい。0.15 g/cm³以上の密度は、セパレータの空隙を小さくし、厚さの薄い平板電極用セパレータであっても、短絡が十分に防止される。0.2 g/cm³以下の密度はセパレータに十分な保液性を与える。本発明のセパレータは厚さ（後述の実施例における測定方法による厚さ）0.3～2.0 mm程度であることが好ましい。

本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、本発明の目的を損なわない範囲で上記微細ガラス繊維、無機粉体、天然パルプ及び熱融着性有機繊維以外の成分を含んでいても良い。

本発明の密閉型鉛蓄電池は、このような本発明のセパレータを用いて、常法に従って製造される。例えば、正極板、セパレータ及び負極板をこの順に積層し、この積層体を積層方向に圧縮して電槽内に収納し、蓋を装着することにより密閉型鉛蓄電池が組み立てられる。この槽内に硫酸水溶液が供給される。

本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータでは、微細ガラス繊維に無機粉体と叩解した天然パルプを配合することで、前述した特開2000-268796のセパレータと同様の機構で電気化学的短絡及び機械的短絡を防止する。そして、更に

繊度 1.5 d 以下で繊維長が 1 mm 以上の熱融着性有機繊維を所定の割合で配合したことで、このような耐短絡性能を損なうことなく、折曲強度、繰り返しの折り曲げに対する耐久性、引裂強度、袋状セパレータへの加工性を改善することができる。

以下に、この熱融着性有機繊維による改善機構を本発明の一例に係る密閉型鉛蓄電池用セパレータの構造を示す模式図である図 1 と、特開 2000-268796 のセパレータの構造を示す模式図である図 2 を参照して説明する。ただし、図 1 は模式図であって、本発明のセパレータの構造を限定することは一切企図していない。図 1 は当業者が本発明の構成をより良く理解することを補助するために用いられるべきものである。図中の繊維の直径や長さ、粒子の径、それらの配合量、空隙の大きさは本発明を限定するためには用いられない。

図 2 に示す如く、特開 2000-268796 のセパレータのシート強度は、微細ガラス繊維 1 と叩解した天然パルプ 2 との絡み合いにより形成されるが、それぞれの繊維 1, 2 の間に無機粉体 3 が介在した状態となり、繊維 1, 2 が疎な部分でセパレータが切断され易い。特に、骨格となる繊維が存在していないため、上からの力に対しては強いが、折り曲げや横からの力（引き裂き）に対しては非常に弱い構造となっている。

これに対して、本発明の一例に係るセパレータでは、図 1 に示す如く、微細ガラス繊維 1、叩解した天然パルプ 2 及び無機粉体 3 に加えて、更に細くて長く、柔軟性に優れた熱融着性有機繊維 4 を骨格として配合することにより、折り曲げや引き裂きに対して十分な強度を得ることができ、しかも、熱融着性有機繊維 4 により微細ガラス繊維 1、天然パルプ 2 及び無機粉体 3 が融着されるため、セパレータ全体の機械的強度も十分に高いものとなる。

特に、繊度 1.5 d 以下で繊維長が 1 mm 以上という細くて長い熱融着性有機繊維 4 を使用することで、配合し得る熱融着性有機繊維 4 の本数を増加させ、熱融着性有機繊維同士の接合点の数を増加させることができ、折り曲げや引き裂きに対する強度を十分に向上させることができる。また、熱融着性有機繊維 4 の本数を多くすることで、折り曲げ時の圧着加工に対しても、熱融着性有機繊維同士の接触する確率を高めることができ、袋状セパレータへの加工が容易となり、サイドショートを確実に防止することができる。

本発明では、1.5 d 以下の細い熱融着性有機繊維を用いるため、有機繊維の

本数を格段に多くすることができるため、有機繊維同士の接合点を増やして上記強度の効果及び袋加工性の向上効果を有効に発揮させることができる。

繊維 1 d は 900 m の長さで 1 g の重量の繊維を表し、繊維径は $11.9 \times (d : \text{デニール} / \rho : \text{真比重})^{0.5}$ で計算されるため、例えば、真比重約 1.3 のポリエステル繊維であれば、4 d のポリエステル繊維は繊維径約 $21 \mu\text{m}$ で、1 d のポリエステル繊維は繊維径約 $10 \mu\text{m}$ 、1.5 d のポリエステル繊維は繊維径約 $12.5 \mu\text{m}$ に換算される。

従って、1.5 d 以下の特に短めの熱融着性有機繊維を使用することにより、4 d の有機繊維を用いた場合に比べて、同じ配合重量であっても配合される有機繊維の本数は約 3 倍となり、配合し得る本数を多くすることができる。4 d の有機繊維を用いるときよりも少ない配合量で上記強度の向上効果及び袋加工性の向上効果を得ることができるようになる。

1 d = $1/9 \text{ Tex}$ であることから、繊維 1.5 d 以下とは約 0.17 Tex 以下である。

特開 2000-268796 のセパレータでは、耐機械的短絡性能を得るために、セパレータ密度を 0.165 g/cm^3 以上としているが、本発明では熱融着性有機繊維を配合することにより、材料の真比重を抑えることができ、密度が 0.145 g/cm^3 程度の低密度領域でも十分な耐機械的短絡性能を得ることができる。

実施例及び比較例

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

以下の実施例及び比較例で用いた材料は次の通りである。

ガラス繊維	: 平均繊維径約 $0.8 \mu\text{m}$ の含アルカリガラス繊維
シリカ粉末	: 比表面積約 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ粉末
叩解した天然パルプ	: 針葉樹系パルプをカナディアン濾水度約 150 mL に叩解したもの
熱融着性有機繊維 1.5 d	: 繊維 1.5 d、繊維長 3 mm の表面変性ポリエステル繊維

熱融着性有機繊維 4.0 d : 繊維度 4.0 d、繊維長 10 m の表面変性ポリエステル繊維

実施例 1, 3、比較例 1～6

表 1 に示す材料配合にて蓄電池用セパレータを製造し、その諸特性等の測定結果を表 1 に示した。折曲強度の測定結果は、図 6 のグラフに示されている。

各測定法等は下記の通りである。

〔厚さ (mm) 及び密度 (g/cm^3)〕

試料を厚み方向に $2\text{ N}/\text{cm}^2$ の圧力で押圧した状態で測定した厚み T (SBA 4501) を求め、この厚み T と電子天秤にて測定した質量 W と、試料の面積 S から、密度を $W/(T \times S)$ で算出した。

〔引張強度 ($\text{N}/10\text{ mm}^2$)〕

SBA 4501 により測定した。標準材料 (比較例 1 のもの) での測定値を 100 とした相対値も求めた。

〔貫通強度〕

太さ 1 mm で球状の先端を有するニードルを、固定した試料に対して垂直方向に、 $120\text{ mm}/\text{min}$ の速度にて押し付け、貫通する際の最大荷重を測定する。本測定値はニードル先端の微小な形状差に影響されるので、標準試料 (比較例 1 のもの) での測定値を 100 とした相対値で示した。この値は機械的短絡の指標であり、大きいほど機械的な短絡防止効果に優れる。

〔引裂強度〕

図 3 に示す方法で行った。まず、強度を測定したい方向を 75 mm とした縦 63 mm、横 75 mm の試料 5 を切り出し (図 3 (a))、測定方向に対して約 $1/3$ 程度 ($63\text{ mm}/3 = 18 \sim 19\text{ mm}$) の切目 5 A を付けておく (図 3 (b))。そして、図 3 (c), (d) に示すように切目 5 A を付けた片方から試料 5 を引き裂き (5 B は裂け目を示す。)、このときの抵抗値を東洋精機社製「ELMENDORF TEARING TESTER」にて測定した。標準材料 (比較例 1 のもの) での測定値を 100 とした相対値も求めた。

〔折曲強度 ($\text{N}/10\text{ mm}^2$)〕

図 5 に示す方法で行った $25\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ の試料 8 を切り出し (図 5 (a))、直径 4.5 mm の金属棒 9 に沿って長手方向の中央から折り曲げ (図 5 (b), (c))、次に金属棒 9 を抜き取り、試料 8 の折り曲げ部 8 A に 2 kg の重り 10

を5秒間載せて折目8Bをつける(図5(d), (e))。その後、試料8を伸ばしてから、試料の引張強度を引張試験機(今田製作所社製)により測定する。折目は1回目は抄造時のネット面側に付け、2回目は1回目と反対側に折り曲げて、反対側の面に折目を付け、以降折目側を交互に変え、その都度、引張強度の測定を行う。

2回目の折曲強度については、標準材料(比較例1のもの)での測定値を100とした相対値も求めた。また、折り曲げる前の強度に対する折り曲げる前の強度から2回目折り曲げ時の強度を引いた値を折曲強度低下率として求めた。

〔定電圧耐短絡性〕

2つの平板鉛電極板(電極面積約 7 mm^2)の間に、厚み 0.5 mm のセパレータを挟んで配置し、硫酸鉛の飽和溶液中に浸漬する。更に、 2.9 N/m^2 の圧迫力を加えた状態で、これに一定電圧 10 V を印加する。負極より成長した金属鉛が正極に到達すると、電極間の抵抗値が急激に減少するので、この時間を測定し、セパレータの厚みで除す。本測定値は、標準試料(比較例1のもの)での測定値を100として相対値で示した。この値は大きいほど電気化学的短絡防止効果に優れる。

〔含水性(%)〕

$70\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ に切断した試料の重量 a を測定した後、60分間水に浸す。その後、水から取り出して垂直に吊り下げ、試料から水滴が滴下しなくなるまで放置した後重量 b を測定する。含水前の測定重量 a と含水後の測定重量 b から、含水率(%) = $(b - a) / b \times 100$ を算出し、含水性とする。この含水性はセパレータの保液性の指標であり、大きい程保液性に優れる。

〔吸液性(mm/min)〕

試料を垂直にしてその下部を比重 1.30 の希硫酸に浸漬し、浸漬時より1分間に上昇する液位を測定することにより求める。

〔シール強度(g/mm)〕

$25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ の試料を切り出し、図4に示す如く、2枚を重ね合せて側辺縁部をそれぞれ 1 mm 幅で熱シールして袋状とした試料6の上部開口部分を治具7A, 7Bにより離反する方向に引っ張ったときの抵抗値を上記引張試験機により測定した。このシール強度は一般的な電池組み立て作業には 100 g/mm 以上が必要とされ、それよりも小さいと使用が困難であると考えられる。

表1

例	実施例			比較例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
(配重 割合 %)									
微細ガラス繊維	80	75	70	100	75	80	83	65	70
叩解した天然パルプ	5	5	5	—	—	10	5	5	10
無機粉体	10	10	10	—	20	10	10	10	10
熱融着性有機繊維1.5d	5	10	15	—	—	—	2	20	—
熱融着性有機繊維4.0d	—	—	—	—	5	—	—	—	10
厚さ (mm)	1.0	1.0	0.9	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1	1.0
密度 (g/cm ³)	0.163	0.157	0.151	0.140	0.200	0.173	0.165	0.147	0.175
引張強度 測定値 (N/10mm ²)	13.4	15.0	16.3	4.3	2.7	8.6	7.6	17.8	14.8
相対値 (%)	312	349	379	100	63	200	177	414	344
貫通強度 相対値 (%)	200	210	230	100	70	190	120	255	200
引裂強度 測定値 (g/mm)	124	149	174	74	67	86	88	208	118
相対値 (%)	168	201	235	100	91	116	119	281	159
折曲強度 測定値 (N/10mm ²)	12.7	14.2	15.7	4.3	3.5	10.6	7.8	17.3	11.8
無	8.1	10.7	13.3	1.9	1.6	4.9	4.3	14.7	6.5
1回	6.8	9.2	11.0	1.7	1.4	2.4	2.1	12.8	5.2
2回	5.6	8.6	10.5	1.0	1.0	1.8	1.2	11.8	4.8
3回	410	554	663	100	83	145	127	771	313
2回折曲強度相対値 (%)	46	35	30	61	61	77	73	26	56
折曲強度低下率 (%)	4300	4400	4200	100	1600	4500	4400	3600	1500
定電圧耐短絡性 相対値 (%)	85	84	83	92	84	85	85	76	80
含水性(%)	46	43	40	50	40	50	48	32	45
吸液性(mm/min)	147	338	652	0	0	0	27	934	83
シール強度(g/mm)									

表 1 より次のことが明らかである。

ガラス繊維のみの比較例 1 では、貫通強度は低く、定電圧耐短絡性にも劣る。また、引張強度、引裂強度、折曲強度等も十分ではない。ガラス繊維とシリカ粉末と有機繊維を配合した比較例 2 では、定電圧耐短絡性は改善されるが、貫通強度が極めて低い。引張強度、折曲強度、引裂強度も比較例 1 よりも更に劣る。比較例 3 は特開 2 0 0 0 - 2 6 8 7 9 6 の実施例であり、ガラス繊維とシリカ粉末と天然パルプを含み、貫通強度と定電圧耐短絡性、引張強度は良好であるが、引裂強度、折曲強度が十分とは言えない。これら比較例 1 ~ 3 はシール性が無く、ヒートシール不可能である。

ガラス繊維、シリカ粉末、天然パルプ及び 1. 5 d の有機繊維を配合しても、有機繊維の配合量が 2 重量%と少ない比較例 4 では、折曲強度等の十分な改善効果は得られず、シール性も得られない。この有機繊維の配合量が 2 0 重量%と多い比較例 5 では、折曲強度等が高く、またシール性も良好であるが、セパレータの基本特性である保液性（含水性）、吸液性が損なわれる。有機繊維を配合したものであっても、4. 0 d の太い有機繊維を配合した比較例 6 では、全体の孔径が大きくなり、定電圧耐短絡性が低下し、またシール性も劣り、実用レベルの 1 0 0 g / mm 以上を得ることはできない。

これに対して、ガラス繊維、天然パルプ及びシリカ粉末に更に 1. 5 d の有機繊維を本発明の範囲内で配合した実施例 1 ~ 3 のセパレータは、保液性、吸収性も優れる上に、貫通強度、定電圧耐短絡性が良好で、引張強度、引裂強度、折曲強度がいずれも良く、しかもシール性に優れ、シール強度が十分に高い。

産業上の利用可能性

以上詳述した通り、本発明によれば、密閉型鉛蓄電池の正極板と負極板との電氣的短絡が起き難く、しかも、折曲強度、繰り返し折り曲げに対する耐久性、引裂強度にも優れ、また袋状セパレータへの加工も容易な密閉型鉛蓄電池用セパレータが提供される。本発明のセパレータは、極板への U 字加工、その他多様な折り曲げ工程に対しても十分な耐久性を有し、電池の組み立て作業性に優れ、また、サイドショートの問題もない、高度な耐短絡性セパレータである。本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータを用いた本発明の密閉型鉛蓄電池によれば、高出力、高容量かつ長寿命で電池性能の安定性に優れた密閉型鉛蓄電池が提供される。

請求の範囲

1. 主として微細ガラス繊維にて構成され、さらに無機粉体と、叩解された天然パルプと、熱融着性有機繊維とを含む密閉型鉛蓄電池用セパレータであって、
該熱融着性有機繊維の繊度が1.5 d（デニール）以下で繊維長が1 mm以上であり、該熱融着性有機繊維の含有量が3～15重量%である密閉型鉛蓄電池用セパレータ。
2. 請求項1において、該無機粉体の含有量が5～30重量%で、該天然パルプの含有量が2～15重量%であることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。
3. 請求項1又は2において、該微細ガラス繊維が平均繊維径2.0 μm 以下の耐酸性を有するガラス繊維であることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。
4. 請求項1ないし3のいずれか1項において、該無機粉体が比表面積100 m^2/g 以上のシリカ粉末であることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。
5. 請求項1ないし4のいずれか1項において、該天然パルプが、カナディアン濾水度250 mL以下に叩解されたものであることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。
6. 請求項1ないし5のいずれか1項において、該熱融着性有機繊維の繊度が0.5～1.5 dで繊維長が1～10 mmであることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。
7. 請求項1ないし6のいずれか1項において、密度が0.15～0.18 g/cm^3 であることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。
8. 請求項1ないし7のいずれか1項に記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータを含む密閉型鉛蓄電池。

Fig. 1

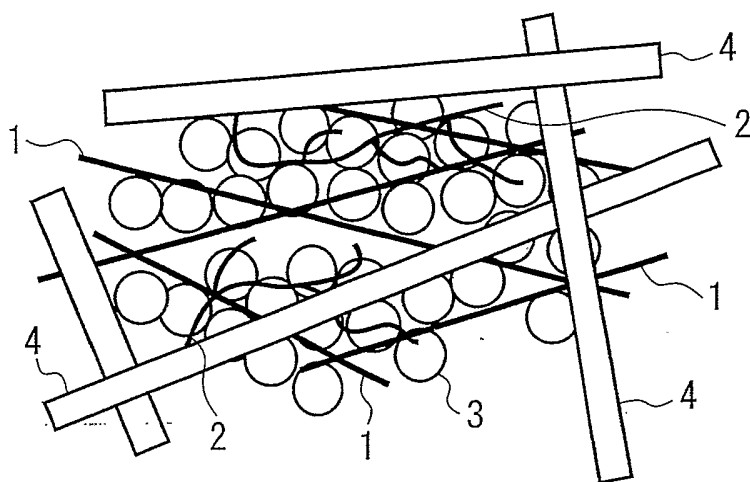


Fig. 2

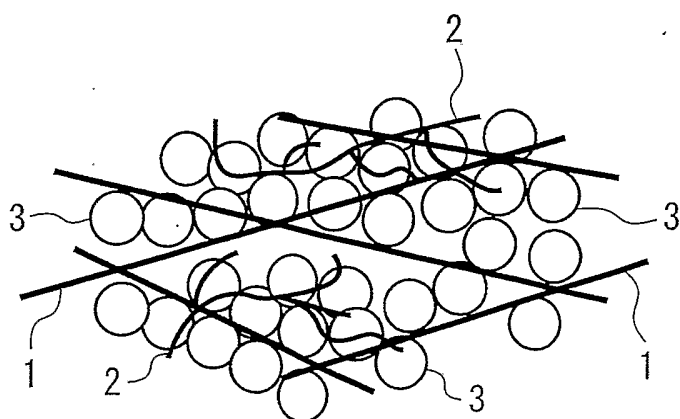


Fig. 3a

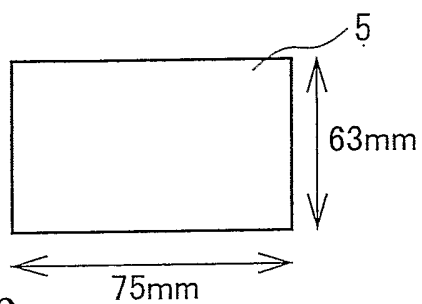


Fig. 3b

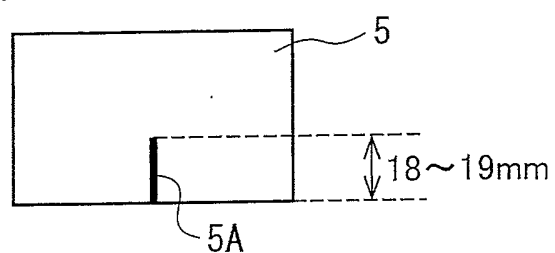


Fig. 3c

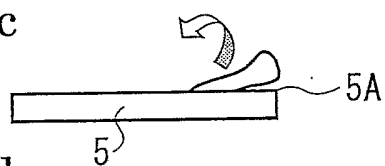


Fig. 3d

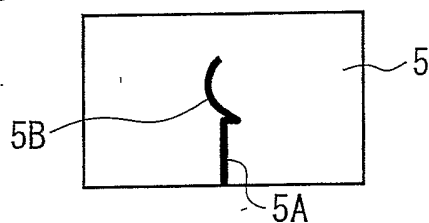


Fig. 4

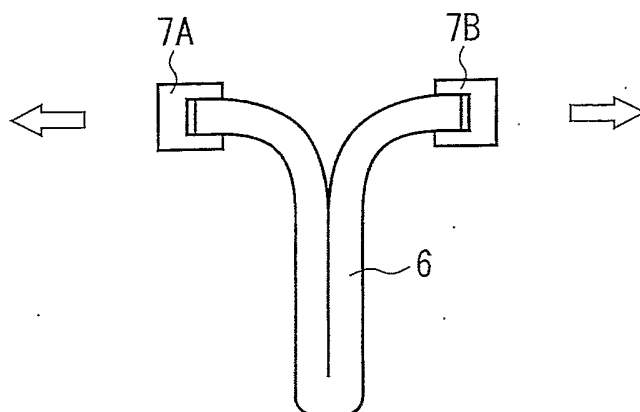


Fig. 5a

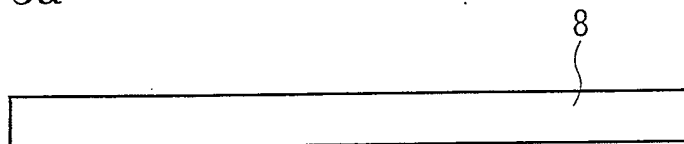


Fig. 5b

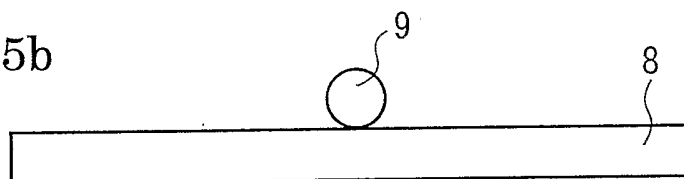


Fig. 5c

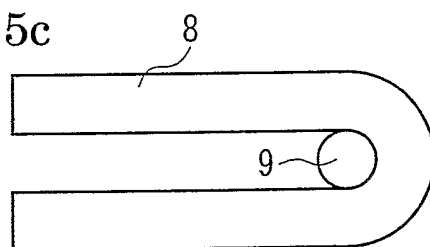


Fig. 5d

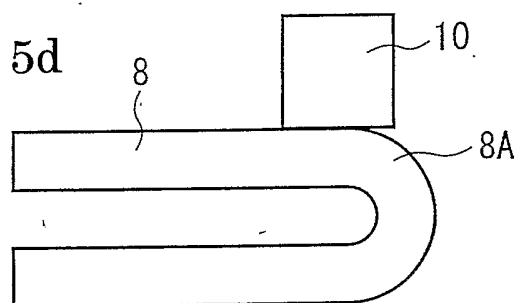


Fig. 5e

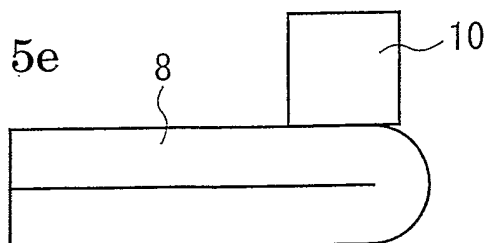


Fig. 5f

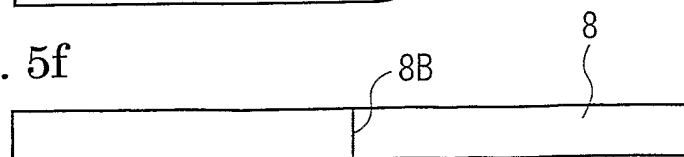
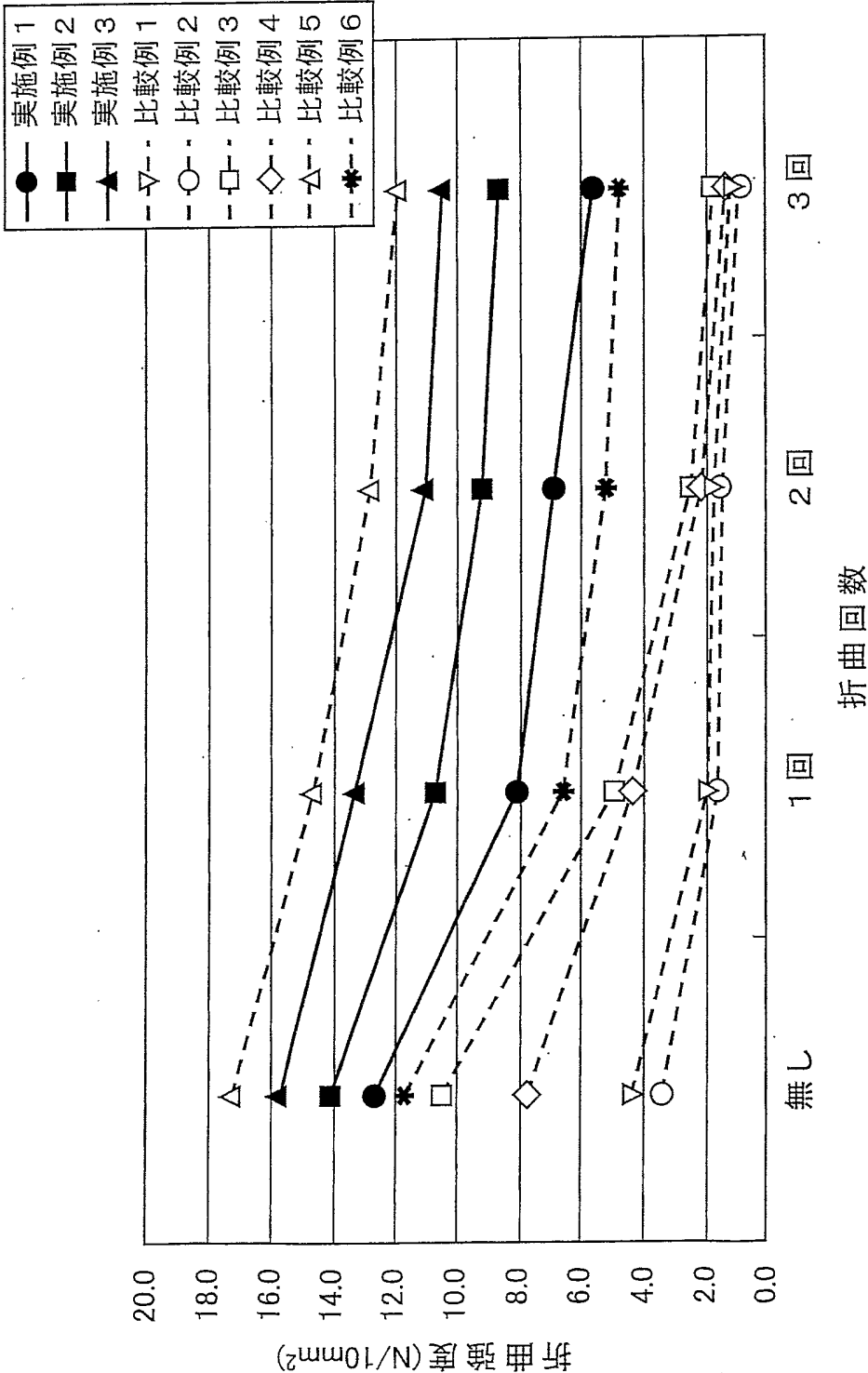


Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M2/16, H01M10/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01M2/16, H01M10/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/55930 A1 (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 21 September, 2000 (21.09.00), Claims 1 to 11; examples & JP 2000-268796 A & EP 1170809 A1 & US 2002/28386 A1	1-8
Y	JP 11-250889 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 17 September, 1999 (17.09.99), Claims 1 to 4; Par. No. [0011] (Family: none)	1-8
Y	JP 11-297293 A (Toyobo Co., Ltd.), 29 October, 1999 (29.10.99), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0029] to [0033] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 November, 2002 (18.11.02)

Date of mailing of the international search report
03 December, 2002 (03.12.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/09428

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-84986 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 30 March, 2001 (30.03.01), Claims 1 to 5; Par. No. [0013] (Family: none)	1-8
Y	JP 9-199100 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 31 July, 1997 (31.07.97), Claims 1 to 12; examples; effect of invention (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ . H01M 2/16, H01M 10/04		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ . H01M 2/16, H01M 10/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 00/55930 A1 (日本板硝子株式会社) 2000. 09. 21 請求の範囲第1項-第11項、実施例など (& JP 2000-268796 A & EP 1170809 A1 & US 2002/28386 A1)	1-8
Y	JP 11-250889 A (日本板硝子株式会社) 1999. 09. 17 請求項1-4、段落0011など (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 11-297293 A (東洋紡績株式会社) 1999. 10. 29 請求項1-8、段落0029-0033など (ファミリーなし)	1-8
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	18. 11. 02	国際調査報告の発送日 03.12.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 植 前 充 司 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	 4 X 9445

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-84986 A (三菱製紙株式会社) 2001.03.30 請求項 1 - 5、段落 0 0 1 3 など (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 9-199100 A (三井石油化学工業株式会社) 1997.07.31 請求項 1 - 1 2、実施例、発明の効果など (ファミリーなし)	1-8